

ergaben den Gehalt an Gesamtchrom. Für die Fluorbestimmung wurde Triphenylzinnchlorid verwendet.

Ergebnis: a) Verhältnis Cr(VI): Cr (gesamt)

Gefunden 2:3,04; 2:3,00; 2:2,94 Berechnet 2:3.

b) Cr (gesamt): F (gesamt)

Gefunden 1:6,16; 1:6,40; 1:6,25. Berechnet 1:6 [2].

c) Für CrF₅

Gefunden Cr: F = 1:4,98; 1:5,10.

Elementares Fluor wurde auch qualitativ bei der Zersetzung des CrF₆ nachgewiesen. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Eingegangen am 15. März 1963 [Z 468]

[1] H. v. Wartenberg stellte zum ersten Mal CrF₅ her: vgl. Z. anorg. allg. Chem. 247, 135 (1941); 249, 100 (1942), allerdings in sehr geringen Mengen.

[2] Die Substanz enthält geringe Mengen HF, vom eingesetzten Fluor stammend, die nicht entfernt werden können.

Berichtigung

In der Zuschrift „Dodecamethyl-cyclohexasilan“ von Ulrich Graf zu Stolberg, München, Angew. Chem. 75, 206 (1963), muß es im zweiten Absatz, Zeile 8 von oben, statt „(1.6)-Dijod - decamethyl - cyclohexasilan“ richtig „(1.6) - Dijod-dodecamethyl-hexasilan“ heißen. [Z 477]

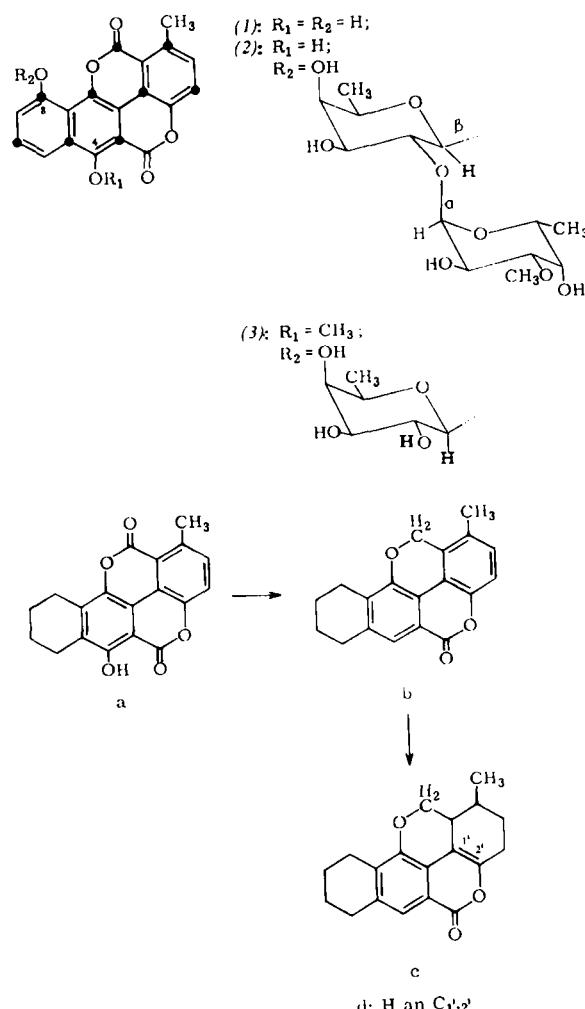
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Über das Chartreusin

Hans Schmid, Zürich

GDCh-Ortsverband Freiburg/Brsg., am 7. Dezember 1962

Chartreusin (Antibiotikum X-465 A), C₃₂H₃₂O₁₄, das aus verschiedenen Streptomyces-Stämmen isoliert wurde und nur in vitro antibiotische Aktivität zeigt, ist nach Sternbach, Kaiser und Goldberg [1] ein Glykosid, dessen Disaccharid-Teil aus D-Fucose und D-Digitalose besteht und dessen Aglykon sich vom α -Phenylnaphthalin oder 2,3-Benzfluoren ableitet. Vortr. berichtete zunächst über Experimente, die zur Ableitung der Formel (1) für das Chartreusin-aglykon führ-



[1] L. H. Sternbach, S. Kaiser u. M. W. Goldberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 1639 (1958).

[2] E. Simonitsch, W. Eisenhuth, O. A. Stamm u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 43, 58 (1960).

ten [2]. Die Strukturen einiger Abbauprodukte wurden durch NMR-Spektren gestützt. Aufgeklärt wurden seither eine Reihe von Produkten, die bei der energischen katalytischen Hydrierung von (1) entstehen [1] (a bis d); bemerkenswert sind die Reduktion einer Lactongruppierung und die Bildung eines Isocumarins (c).

Durch Abbau wurde bewiesen, daß im Antibiotikum der Disaccharid-Teil an der 8-ständigen Hydroxylgruppe des Aglykons haftet; partielle Hydrolyse von Chartreusin-phenol-O-methyläther gab ferner (3) und Perjodsäureoxydation (Aufnahme 1 HJO₄) gefolgt von Hydrolyse ließ Methylglyoxal entstehen. Daraus, aus der Beobachtung, daß Chartreusin-methyläther ein Aceton-Derivat bildet und auf Grund von kinetischen und immunochemischen Argumenten, die für pyranoiden Struktur des Digitalosid-Teiles sprechen, ergibt sich für Chartreusin selbst die Konstitution (2). Mit Hilfe der Isorotationsregeln und NMR-Spektren ließ sich auch die Stereochemie der beiden anomeren Zentren der beiden Zucker ableiten; die NMR-Signale der beiden relevanten Protonen erscheinen infolge der Anisotropiewirkung des großen aromatischen Aglykonteiles bei abnormal kleinen Feldstärken. Schließlich wurde gezeigt, daß das Chartreusin-aglykon (1) vollständig aus Essigsäure-Resten biosynthetisiert wird: die mit ● bezeichneten C-Atome stammen aus den Carboxylgruppen, die anderen aus den Methylgruppen von zehn Essigsäuren.

[VB 673]

Elektronenmikroskopische Beiträge zur ultrastrukturellen Enzymlokalisation

Elisabeth Mölbert, Freiburg/Brsg.

Biochemisches Kolloquium der Universität Gießen, am 14. Dezember 1962

Es wurde über histochemische Methoden zur Darstellung von Enzymen an der zellulären Ultrastruktur berichtet. Die methodischen Möglichkeiten der entspr. Elektronenmikroskopie wurden dargelegt.

Zur Darstellung des Enzyms dient ein Spaltprodukt aus der enzymatischen Umsetzung eines spezifischen Substrats, das mit einem Reaktionspartner, der im Elektronenmikroskop einen hohen Kontrast ergibt, (z. B. ein Schwermetall) gekoppelt wird. Dieses am Ort der Entstehung niedergeschlagene Reaktionsprodukt kennzeichnet bei günstig gewählten Bedingungen den Lokalisationsort des Enzyms. Die Lokalisations schärfe beträgt 100 bis 30 Å.

Beispiele guter Lokalisations schärfe:

1. Die alkalischen Phosphatasen an der Mäuse- und Ratteniere. Die alkalische Phosphatase wird an den Hauptstückepithelzellen, bevorzugt an der Zellmembran der Microvilli der Bürstensaume, aber auch an den basalen Einfaltungen und der Grenzmembran der Nierenepithelien gefunden. Die Zellmembranen der Kapillarepithelien von Glomerula und Deckzellen sind ebenfalls auf alkalische Phosphatase positiv. Unter pathologischen Bedingungen, z. B. bei der Sublimat-Niere, kann der Bürstensaum vor Beginn der Nekrobiose der

Hauptstückepithelzellen abgestoßen werden, aber das Cytoplasma deckt dann eine Zellmembran, die ebenfalls eine deutliche Reaktion auf alkalische Phosphatase erkennen läßt.

2. Saure Phosphatase wird in den Hauptstückepithelzellen in sog. Speicherkörpern oder Lysosomen gefunden. Vor allem bei der Proteinspeicherniere, bei der in den Vorharn ausgeschiedenes Protein rückresorbiert und im Cytoplasma in Körpern, die von einer Einzelmembran umgeben sind, gespeichert wird, läßt sich saure Phosphatase in Abhängigkeit von der Dauer der Proteinaufnahme nachweisen. Die Lokalisation der sauren Phosphatasen ist vor allem an neugebildeten feinen Membranen, die diese Lysosomen aufweisen, zu beobachten.

3. Ein mitochondrielles Enzym, die Phosphorylase, konnte in Herzmuskelmitochondrien nachgewiesen werden. Die Identität dieses Enzyms mit Phosphorylase konnte gesichert werden. Es besteht zwischen der cytochemischen Enzymlokalisation der Phosphorylase an den *Cristae mitochondriales* und den Befunden der Fraktionierungstechnik, bei der die Phosphorylase im Überstand nachgewiesen wurde, eine Diskrepanz. Untersuchungen an pathologisch verändertem Herzmuskelgewebe (Hypoxie und Vergiftungen) ergaben jedoch, daß die Phosphorylase unter pathologischen Bedingungen nicht mehr in den Mitochondrien nachgewiesen werden kann, sondern im Cytoplasma oder im tubulären System der Herzmuskelzellen oder sogar extrazellulär. Es besteht daher die Möglichkeit, daß unter den präparativen Bedingungen der Fraktionierungstechnik die Phosphorylase von ihrem ursprünglichen Sitz an den *Cristae mitochondriales* abwandert und im Überstand angereichert wird.

Nach diesem Befund ist anzunehmen, daß der Steuerungsmechanismus für den Glykogenabbau in der räumlichen Trennung des Enzyms in den Mitochondrien und dem Substrat im Cytoplasma (Glykogen ist um die Mitochondrien abgelagert) liegt.

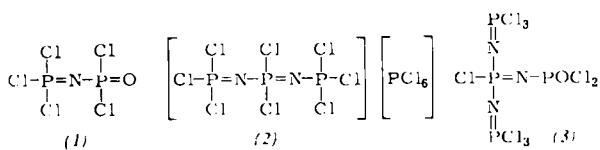
[VB 676]

Neuere Arbeiten über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen (Kernresonanzmessungen)

Ekkehard Fluck, Heidelberg

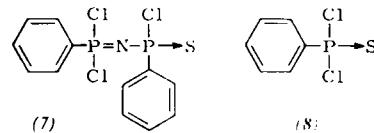
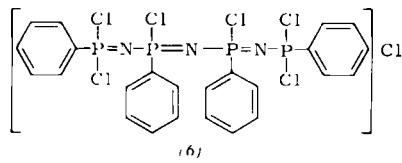
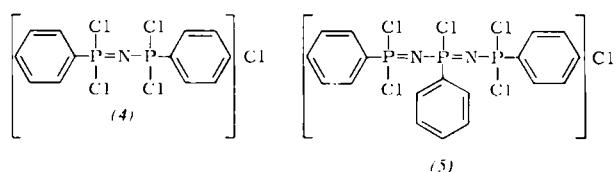
Anorganisch-Chemisches Kolloquium der TH Aachen,
am 15. Januar 1963

Die Strukturen der Verbindungen mit den Bruttozusammensetzungen P_2NOCl_5 (1), P_2NCl_7 (2) und $P_4N_3OCl_9$ (3) wurden mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz von ^{31}P aufgeklärt:

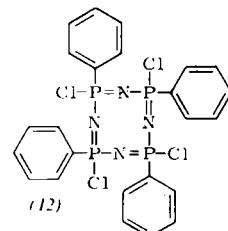
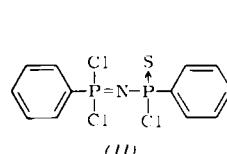
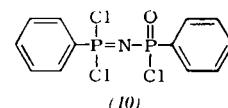
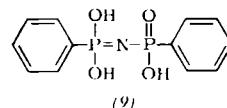


Kernmagnetische ^{31}P -Resonanzspektren dienten auch zur Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des bei der Umsetzung von S_4N_4 mit $C_6H_5PCl_2$ entstehenden komplexen Reaktionsgemisches. Dieses enthält die bis dahin unbekannten Verbindungen (4)–(7) neben Phenyl-dichlorophosphinsulfid (8). Die Hauptprodukte der Reaktion sind die Verbindungen (4), (7) und (8).

(4) wurde auch aus $C_6H_5PCl_2$ und NCl_3 erhalten (ist bei dieser Umsetzung PCl_3 zugegen, so wird an Stelle von (4) das entspr. Hexachlorophosphat gebildet) oder durch die Umsetzung von Phenylphosphortetrachlorid mit Ammoniumchlorid. Ausgehend von (4) gelangt man durch Hydrolyse zur bislang ebenfalls unbekannten freien Säure (9), durch Reaktion mit SO_2 zum Trichlorid dieser Säure (10), und durch Umsetzung mit H_2S zum Trichlorid der Monothioimidodiphenyl-diphosphonsäure (11).



Die Verbindung (10) läßt sich thermisch in $C_6H_5P(O)Cl_2$ und Phenylphosphornitrilchlorid spalten, das teilweise in Form des Tetrameren (12) isoliert werden kann, teilweise aber als



öliges $[C_6H_5P(Cl)N]_x$ anfällt. Bei der partiellen Hydrolyse des letzteren entstehen durch Sauerstoffbrücken vernetzte Polymerisate.

Kinetik der thermischen Zersetzung von Magnesium- und Calciumcarbonaten

Erika Cremer, Innsbruck

GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 7. Februar 1963

Die Zerstreuungs-Geschwindigkeit von $MgCO_3$ [1] und $CaCO_3$ [2] hängt stark vom CO_2 -Druck ab, und zwar auch in einem Temperatur- und Druckbereich, wo sich die Gegenreaktion sicher noch nicht bemerkbar machen kann. Zur Bestimmung der „Ordnung“ der Reaktion mußten die Oxyde bei konstantem Druck abgebaut werden. Der Begriff der Ordnung n wird bei der heterogenen Reaktion allerdings problematisch. Man mißt hier meist die zeitliche Änderung des prozentualen Umsatzes u . Formal gilt wie bei Gasreaktionen

$$-d(100-u)/dt = k(100-u)^n$$

Bei einer Gasreaktion ist aber $(100-u)$ proportional der Konzentration im ganzen Reaktionsraum, während bei der heterogenen Reaktion meist nur ein Bruchteil der $(100-u)\%$ gleichzeitig Gelegenheit zur Reaktion hat. Läuft die Reaktion proportional der Grenzfläche des Ausgangsproduktes ab wie bei $CaCO_3$ -Präparaten, die aus CaO und CO_2 gewonnen wurden [2], so gilt die obige Gleichung mit $n = 2/3$. Die Meß-

[1] E. Cremer, K. Allgeuer u. W. Aschenbrenner, Radex-Rdsch. 1953, 494.

[2] W. Nitsch, Dissertation, Universität Innsbruck 1959; E. Cremer u. W. Nitsch, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 697 (1962).